

Electrically insulating ceramic sintered body

Patent Number: ☐ US4814581
 Publication date: 1989-03-21
 Inventor(s): NUNOGAKI NAOCHIKA (JP); TOYAMA TETSUO (JP); ITO NOBUEI (JP); INOUCHI KAZUHIRO (JP)
 Applicant(s): NIPPON DENSO CO (JP); NIPPON SOKEN (JP)
 Requested Patent: ☐ DE3734274
 Application Number: US19870106516 19871009
 Priority Number (s): JP19870218549 19870901; JP19860240490 19861009
 IPC Classification:
 EC Classification: C04B35/581, C04B35/584, C04B35/593, C04B35/597, F23Q7/00B
 Equivalents:

Abstract

An electrically insulating ceramic sintered body suitably used in a ceramic glow plug, for example, is formed by firing a mixed powder of 75 to 95 vol % of a basic material, 25 to 5 vol % of an additive and a sintering aid. The basic material is composed of at least one material selected from the group consisting of silicon nitride, aluminum nitride, and beta -sialon. The additive is composed of at least one material selected from the group consisting of silicide, carbide, nitride, and boride of metal, the additive having a thermal expansion coefficient larger than that of the basic material. And the sintering aid is composed of one of alumina in an amount of 3 to 50 wt % of the total amount of the basic material and the additive, and spinel in an amount of 2 to 15 wt % of the total amount of the basic material and the additive. The sintered body has the structure that particles of the additive cohere and the cohering additive particles are dispersed in particles of the basic material so as to be surrounded by the particles of the basic material and separated from adjacent cohering additive particles by the particles of the basic material. When the sintered body is used as a heater supporting member of the ceramic glow plug, the thermal expansion coefficient thereof can be controlled in accordance with that of the heater, and a high specific resistance of not less than 105 OMEGA cm can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 37 34 274 C 2

⑤① Int. Cl.⁸:
C 04 B 35/58
F 23 Q 7/00

②① Aktenzeichen: P 37 34 274.6-45
②② Anmeldetag: 9. 10. 87
④③ Offenlegungstag: 21. 4. 88
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 7. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

09.10.86 JP P 61-240490 01.09.87 JP P 62-218549

⑦③ Patentinhaber:

Nippondenso Co., Ltd., Kariya, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:

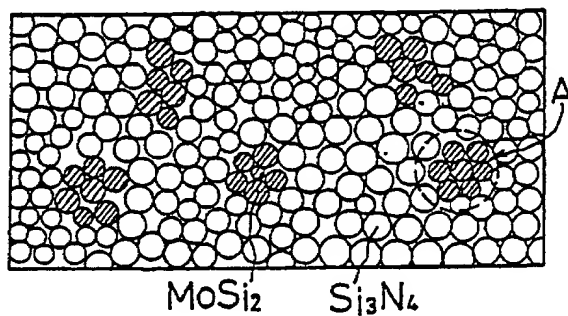
Nunogaki, Naohika, Kariya, Aichi, JP; Toyama,
Tetsuo, Anjo, Aichi, JP; Inoguchi, Kazuhiro, Okazaki,
Aichi, JP; Ito, Nobuei, Okazaki, Aichi, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	35 12 483 A1
DE	34 14 879 A1
US	46 12 298
US	43 57 528
EP	01 80 928 A2
EP	01 52 488 A1

⑤④ Keramische Glühkerze und Verfahren zu deren Herstellung

⑤⑦ Keramische Glühkerze, umfassend ein Heizelement aus einem Widerstandsheizdraht und ein elektrisch isolierendes Halteelement zur Stützung des Heizelementes, wobei das Halteelement aus zumindest 75 bis 95 Vol.-% eines Basismaterials, 25 bis 5 Vol.-% eines Additivs und einem Sinterhilfsmittel, bestehend aus Yttriumoxid sowie einer der Komponenten: Aluminiumoxid in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Basismaterials und des Additivs und Spinell in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Basismaterials und des Additivs besteht, wobei das Basismaterial zumindest ein Material umfaßt, ausgewählt unter Siliciumnitrid, Aluminiumnitrid und β -Sialon, wobei das Additiv zumindest ein Material umfaßt, ausgewählt unter einem Silicid, Carbid, Nitrid oder Borid eines Metalls, wobei das Additiv einen thermischen Expansionskoeffizienten besitzt, der größer ist als derjenige des Basismaterials, wobei das Basismaterial einen Teilchendurchmesser besitzt, der nicht größer ist als derjenige des Additivs, und wobei das Halteelement eine Struktur aufweist, derart, daß die Teilchen des Additivs aneinanderhängen und umgeben sind von Teilchen des Basismaterials, derart, daß sie von benachbarten aneinanderhängenden Additivteilchen getrennt sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Material und/oder der Gehalt des Additivs derart eingestellt sind, daß der thermische Expansionskoeffizient des Halteelements demjenigen des Heizelements angepaßt ist.



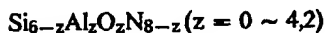
DE 37 34 274 C 2

DE 37 34 274 C 2

Beschreibung

Sinterkörper aus Siliciumnitrid (Si_3N_4), Aluminiumnitrid (AlN) und β -Sialon zeigen einen niedrigen thermischen Expansionskoeffizienten, und demzufolge wurden sie bei Anwendungen eingesetzt, bei denen eine hohe thermische Schockbeständigkeit erforderlich ist.

Unter β -Sialon versteht man ein vollständige Lösung von Siliciumnitrid und α -Aluminiumoxid, deren thermischer Expansionskoeffizient innerhalb des Temperaturbereichs von Raumtemperatur bis 1000°C lediglich $3,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ beträgt und demjenigen des Siliciumnitrids ähnlich ist. β -Sialon besitzt folgend Strukturformel:



Es ist jedoch gut bekannt, daß beim Verbinden dieser Sinterkörper mit metallischen Bestandteilen bzw. Elementen oder wenn metallische Elemente in diese Sinterkörper eingebettet werden, aufgrund des Unterschieds des thermischen Expansionskoeffizienten zwischen den Sinterkörpern und den metallischen Elementen eine thermische Beanspruchung resultiert, wodurch eine derartige Wärmeermüdung in den Sinterkörpern entsteht, daß sie einer Rißbildung bzw. Bruchbildung unterliegen.

Wird beispielsweise ein Sinterkörper aus Si_3N_4 als Halteelement für eine Heizvorrichtung einer keramischen Glühkerze verwendet, unterliegt das Halteelement einer Rißbildung an den Teilen, an denen es mit einem Metallgehäuse, das das Halteteil bedeckt, und mit einem hierin eingebetteten Wolframdraht verbunden ist.

Weiterhin unterliegen, wenn Sinterkörper mit verschiedenen thermischen Expansionskoeffizienten miteinander verbunden sind, diese leicht einer Riß- bzw. Bruchbildung.

Um derartige Risse von keramischen Sinterkörpern zu verhindern, wurde üblicherweise deren thermischer Expansionskoeffizient kontrolliert, indem man Al_2O_3 , dessen thermischer Expansionskoeffizient höher ist als derjenige des Basismaterials der keramischen Körper, in diesen keramischen Sinterkörpern dispergiert. Jedoch löst sich bei der vorstehend beschriebenen herkömmlichen Methode Al_2O_3 in Si_3N_4 in fester Phase beim Sintern unter Änderung der physikalischen Eigenschaften der keramischen Sinterkörper. Da die Auflösung von Al_2O_3 in fester Phase fortschreitet, nimmt die Menge an Al_2O_3 als Material mit hohem thermischen Expansionskoeffizienten ab, so daß der thermische Expansionskoeffizient des erhaltenen Sinterkörpers nicht in dem Ausmaß wie erwartet erhöht ist.

Keramische Sinterkörper, die zum Teil auch für die Verwendung als Heizelemente in Glühkerzen empfohlen wurden, sind hinreichend aus dem Stand der Technik bekannt (vgl. US-PS 4,612,296; DE-A-34 14 979; EP-A-180 928; DE-A-35 12 483; US-PS 4,357,526 sowie EP-A-152 488).

Ferner war aus der US-PS 4,486,651 eine Verbundglühkerze mit einem keramischen Heizelement auf der Basis $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ und einer Halterung auf der Basis $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ bekannt, wobei jeweils der thermische Ausdehnungskoeffizient durch eine Mischung der beiden Komponenten variiert bzw. angepaßt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine keramische Glühkerze, umfassend ein Heizelement und ein elektrisch isolierendes Halteelement, bereitzustellen, die sich durch eine erhöhte Beständigkeit gegenüber wiederholten raschen Temperaturänderungen sowie durch eine erhöhte Festigkeit der Verbindungsstellen von Heiz- und Halteelementen auszeichnet.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen 1 und 3 definierte keramische Glühkerze bzw. durch das Verfahren der Patentansprüche 10 und 11 gelöst.

Die erfindungsgemäße Glühkerze unterscheidet sich hierbei von der in der genannten US-PS 4,486,651 beschriebenen insbesondere durch das Additiv in der Zusammensetzung des Haltelements. Derartige Zusammensetzungen wurden im Stand der Technik bisher lediglich für andere Verwendungszwecke so z. B. für Schneidwerkzeuge ausgewiesen. Da hierbei kein Zusammenhang mit dem Expansionskoeffizienten und insbesondere mit der elektrischen Leitfähigkeit erkennbar war, war die Verwendung dieser Zusammensetzungen im Rahmen der vorliegenden Problemstellung nicht nahegelegt.

Als Additiv, welches erfindungsgemäß unter einem Silicid, Carbid, Nitrid oder Borid eines Metalls ausgewählt wird, können z. B. MoSi_2 , TiC , TiN , ZrB_2 verwendet werden.

Um die in den Patentansprüchen 1 und 3 genannte und in Fig. 1 dargestellte Struktur zu erhalten, wird Al_2O_3 oder MgAl_2O_4 jeweils mit geringer Benetzungseigenschaft gegenüber MoSi_2 und hoher Benetzungseigenschaft gegenüber Si_3N_4 vorteilhaft als Sinterhilfsmittelbestandteil verwendet.

Das Halteelement wird aus 75 bis 95 Vol.-% Basismaterial und 25 bis 5 Vol.-% Additiv gebildet. Der Teilchendurchmesser des Basismaterials ist gegenüber demjenigen des Additivs gleich oder geringer.

In dem Halteelement sind die aneinanderhängenden Teilchen des elektrisch leitenden Additivs, wie MoSi_2 , von elektrisch isolierendem Basismaterial umgeben und von benachbarten, aneinanderhängenden Teilchen, wie in Fig. 1, getrennt. Daher weist das Halteelement eine elektrisch isolierende Eigenschaft auf.

Ferner zeigt das Halteelement aufgrund des Additivs einen thermischen Expansionskoeffizienten, der größer ist als derjenige des Basismaterials.

Das bei der Erfindung verwendete Additiv löst das Basismaterial in fester Phase nicht beim Sintern. Dies führt zu physikalischen Eigenschaften, die nicht verändert werden.

Um dem Halteelement elektrische Isoliereigenschaften, d. h. einen hohen spezifischen Widerstand von $10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ oder mehr, zu verleihen, wird Aluminiumoxid als Sinterhilfsmittel in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Basismaterials und des Additivs oder Spinell in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% derselben zugegeben.

Eine Glühkerze kann hergestellt werden, indem man ein Heizelement, z. B. aus Wolfram, in dem beschriebenen Halteelement einbettet. In diesem Fall kann die in der Glühkerze hervorgerufene, thermische Beanspruchung dadurch herabgesetzt werden, daß man das Halteelement in dem Halteelement darrt einstellt, daß

der thermische Expansionskoeffizient des Haltelements demjenigen des Heizelements angepaßt wird.

Der eine elektrisch leitende Keramik als Heizelement enthaltende Glühkerzen-Typ kann hergestellt werden, indem man das Heizelement mit dem beschriebenen Halteelement verbindet. In diesem Fall wird für das Heizelement die gleiche Zusammensetzung wie für das Halteelement gewählt und hierdurch an den Verbindungsteilen mit dem Halteelement keine thermische Belastung erzeugt.

Dieser Glühkerzen-Typ kann beispielsweise dadurch realisiert werden, daß man ein Halteelement aus dem beschriebenen Sinterkörper, der Si_3N_4 als Basismaterial und MoSi_2 als Additiv enthält, herstellt und ein Heizelement mit dem hergestellten Halteelement verbindet, das aus einem Sinterkörper mit einer Zusammensetzung gleich derjenigen des Haltelements besteht, dessen MoSi_2 -Teilchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser aufweisen, der ausreichend kleiner ist als derjenige der Si_3N_4 -Teilchen, beispielsweise die Hälfte oder weniger desjenigen der Si_3N_4 -Teilchen beträgt. In diesem Fall besitzt der erhaltene Sinterkörper für das Heizelement eine derartige Struktur, daß ein jedes der Si_3N_4 -Teilchen von MoSi_2 -Teilchen umgeben und von benachbarten Si_3N_4 -Teilchen getrennt ist und daß die MoSi_2 -Teilchen reihenmäßig miteinander, wie in Fig. 4 gezeigt, verknüpft sind. Dies führt zu einer elektrischen Leitfähigkeit, die dem Heizelement verliehen wird.

In dieser Glühkerze ist der thermische Expansionskoeffizient des Haltelements im wesentlichen der gleiche wie derjenige des Heizelements. Daher tritt kaum eine thermische Belastung in dem Verbindungsteil zwischen dem Halteelement und dem Heizelement auf, und demzufolge erfolgt dort auch keine Beschädigung.

Weiterhin können das Halteelement und das Heizelement unter den jeweils geeignetsten Bedingungen integrierend gesintert werden.

Es folgt eine kurze Erläuterung der Zeichnungen; es zeigt

Fig. 1 ein Modelldiagramm, das die Struktur des erfindungsgemäß verwendeten Sinterkörpers wiedergibt;

Fig. 2 eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen dem MoSi_2 -Gehalt in dem Si_3N_4 - MoSi_2 -Sinterkörper und dem thermischen Expansionskoeffizienten wiedergibt.

Fig. 3 einen Querschnitt einer Ausführungsform einer Glühkerze, bei der der Sinterkörper als Halteelement zur Stütze des keramischen Heizelements verwendet wird;

Fig. 4 ein Modelldiagramm, das die Struktur des bei der in Fig. 3 gezeigten Ausführungsform verwendeten, keramischen Heizelements wiedergibt; und

Fig. 5 einen Querschnitt einer weiteren Ausführungsform einer Glühkerze, bei der der Sinterkörper als Halteelement verwendet wird.

Es folgt eine eingehende Beschreibung der Ausführungsformen.

Ausführungsform 1

(1) 82 Vol.-% (70 Gew.-%) Si_3N_4 -Pulver und 18 Vol.-% (30 Gew.-%) MoSi_2 -Pulver, jeweils mit verschiedenen durchschnittlichen Teilchendurchmessern, werden mit unterschiedlichen Mengen Sinterhilfsmittel gemischt, um Pulvermischungen herzustellen.

Eine jede der Pulvermischungen wird mit einem Lösungsmittel, wie Ethanol, gemischt und gerührt. Hiernach wird Dibutylphthalat als Weichmacher und Polyvinylbutyral (Polymerisationsgrad = 1000) als Bindemittel zugegeben und unter Bildung einer Aufschlämmung mit einer Viskosität von $3 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ dPas geknetet. Die erhaltene Aufschlämmung wird der Rakelmethode unterzogen und unter Bildung einer Vielzahl keramischer grüner Folien mit einer jeweiligen Dicke von 0,7 mm getrocknet. Diese keramischen grünen Folien werden gestapelt und bei etwa 120°C laminiert. Hiernach werden die laminierten Folien 30 min unter Argongas bei 1700°C belassen und unter einem Druck von 500 bar zur Erzielung eines keramischen Sinterkörpers gepreßt. Auf diese Weise erhält man keramische Sinterkörper der Proben Nr. 1 bis 24.

Man mißt den spezifischen Widerstand der erhaltenen keramischen Sinterkörper. Das Meßergebnis ist in Tabelle 1 angegeben. Gemäß Tabelle 1 kann der spezifische Widerstand kontrolliert werden, indem man den Teilchendurchmesser von Si_3N_4 und MoSi_2 ändert.

Jedoch kann die als Stützelement der Glühkerze erforderliche elektrische Isolationseigenschaft nicht nur durch Kontrolle des Teilchendurchmessers von Si_3N_4 und MoSi_2 erhalten werden.

Das Halteelement der Glühkerze muß einen spezifischen Widerstand von nicht geringer als 10^5 , vorzugsweise nicht geringer als 10^7 Ohm · cm besitzen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, kann der vorstehend beschriebene spezifische Widerstand erhalten werden, indem man nicht weniger als 3 Gew.-% Al_2O_3 oder nicht weniger als 2 Gew.-% MgAl_2O_4 (Spinell) zugibt. In Tabelle 1 zeigen die Zeichen O die Proben, die für das Halteelement der Glühkerze geeignet sind.

(2) Als nächstes wird die Änderung der elektrischen Isoliereigenschaft und des thermischen Expansionskoeffizienten aufgrund der Änderung des MoSi_2 -Gehalts untersucht.

In diesem Fall werden 8 Gew.-% Y_2O_3 und 4 Gew.-% Al_2O_3 als Sinterhilfsmittel zugegeben, und der spezifische Widerstand der Sinterkörper mit einem jeweils unterschiedlichen MoSi_2 -Gehalt wird gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Fig. 2 wiedergegeben.

Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, kann, wenn der MoSi_2 -Gehalt nicht mehr als 25 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Vol.-%, beträgt, eine wünschenswerte elektrische Isoliereigenschaft erzielt werden, die für das Halteelement der Glühkerze genügt.

Weiterhin zeigt Fig. 2, daß der thermische Expansionskoeffizient des 20 Vol.-% MoSi_2 enthaltenden Sinterkörpers $4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

Wird dieser Sinterkörper als Halteelement der Glühkerze verwendet und ist Wolfram (thermischer Expansionskoeffizient = $4,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) hierin eingebettet, ist der Unterschied in dem thermischen Expansionskoeffizienten zwischen dem Sinterkörper und dem Wolfram so gering wie $0,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Im Gegensatz hierzu ist der Unterschied im thermischen Expansionskoeffizienten zwischen dem kein MoSi_2

und Wolfram enthaltenden Sinterkörper so hoch wie $1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Unterschied im thermischen Expansionskoeffizienten um 80% vermindert werden kann, indem man den MoSi_2 -Gehalt auf 20 Vol.-% erhöht. Verwendet man einen derartigen Sinterkörper als Halteelement für eine Glühkerze kann die Erzeugung einer thermischen Belastung aufgrund des Unterschieds im thermischen Expansionskoeffizienten zwischen dem Halteelement und dem Wolfram merklich reduziert werden.

Ausführungsform 2

(1) Die Ausführungsform, bei der der Sinterkörper auf das Halteelement der Glühkerze aufgebracht ist, wird in Fig. 3 wiedergegeben.

Wie in Fig. 3 gezeigt, ist ein plattenförmiger Vorsprung 21 am Kopfende bzw. Endstück eines stabförmigen Halteelements 2 mit rechteckigem Querschnitt ausgebildet. Ein Heizelement 1 mit U-förmigen Querschnitt ist um den Vorsprung 21 herum ausgebildet, um ihn zu bedecken. Zuführungsdrähte 3a und 3b aus Wolfram sind in das Halteelement 2 eingebettet. Ein Endstück eines jeden der Zuführungsdrähte 3a und 3b ist mit dem Heizelement 1 verknüpft. Ein Metallrohr 4 ist an die Außenperipherie des Halteelements 2 verknüpft und ein Ende eines zylindrischen Metallgehäuses 5 ist mit dem Rohr 4 verbunden. Ein rückwärtiges Ende des Zuführungsdrahtes 3a erstreckt sich zu dem Basisende des Halteelements 2 und ist mit einer Kraftquelle (nicht dargestellt) über eine Metallkappe 6, die auf das Basisende des Halteelements 2 aufgebracht ist, und einen Nickeldraht 7 verbunden. Ein rückwärtiges Ende des Zuführungsdrahtes 3b ist mit dem Metallrohr 4 verbunden.

Sowohl das Heizelement 1 als auch das Halteelement 2 sind ein Sinterkörper einer Mischung aus 82 Vol.-% (70 Gew.-%) Si_3N_4 , 18 Vol.-% (30 Gew.-%) MoSi_2 und Sinterhilfsmitteln, bestehend aus Y_2O_3 , Al_2O_3 in Mengen von 7 bzw. 3% der Gesamtmenge an MoSi_2 und Si_3N_4 . Das Halteelement 2 und das Heizelement 1 sind integrierend gesintert.

Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des vorstehend beschriebenen MoSi_2 -Pulvers des Halteelements 2 und des Heizelements 1 beträgt $0,9 \mu\text{m}$ und der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Si_3N_4 -Pulvers beträgt $0,6 \mu\text{m}$ in dem Halteelement 2 und $13 \mu\text{m}$ in dem Heizelement 1.

Das Halteelement 2 besitzt eine Struktur der Art, daß aneinanderhaftende, elektrisch leitende MoSi_2 -Teilchen von elektrisch isolierenden Si_3N_4 -Teilchen umgeben werden, so daß sie von benachbarten, aneinanderhaftenden MoSi_2 -Teilchen, wie in Fig. 1 gezeigt, getrennt sind und demzufolge dem Halteelement 2 eine ausreichende elektrische Isolationseigenschaft verliehen wird.

Das Heizelement 1 besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das Halteelement 2, weist jedoch eine derartige Struktur auf, daß Si_3N_4 -Teilchen, deren Teilchendurchmesser weitaus größer ist als derjenige der MoSi_2 -Teilchen, von MoSi_2 -Teilchen umgeben sind und daß die MoSi_2 -Teilchen, wie in Fig. 4 gezeigt, miteinander in Reihe verknüpft sind und demzufolge dem Heizelement 1 elektrische Leitfähigkeit verliehen wird.

Das Halteelement 2 ist mit dem Rohr 4 durch Löten verbunden, nachdem die Oberfläche des Halteelements 2 mit Nickel beschichtet worden ist. Das Rohr 4 ist mit dem Gehäuse 5 durch Löten verbunden.

(2) Die Glühkerze mit der vorstehend beschriebenen Struktur, deren Halteelement 2 integrierend mit dem Heizelement 1 durch Heißen bei 1560 bis 1760°C bei 50 kbar in Argongas von 1 bar Druck integrierend gesintert ist, wurde hinsichtlich ihrer thermischen Schockbeständigkeit und der Verbindungsfestigkeit des Halteelements 2 mit dem Rohr 4 untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden ähnliche Versuche mit einer Glühkerze durchgeführt, deren Halteelement 2 aus 55 Vol.-% Si_3N_4 und 45 Vol.-% Al_2O_3 besteht.

Die thermische Schockbeständigkeit wurde mit Hilfe des Wechseltemperaturtests untersucht. Es wurde nämlich Spannung an die Glühkerze derart angelegt, daß sie bei einer vorherbestimmten Temperatur gehalten wurde. Hiernach wurde der Vorsprung am Endteil aus dem Rohr 4 in Wasser von 20°C eingetaucht. An der Oberfläche erzeugte Risse der Glühkerze wurden untersucht.

Die Verbindungsfestigkeit wurde durch den Druck untersucht, der auf das Heizelement 1 in Richtung des Rohrs 4 ausgeübt wurde, wenn das Heizelement 1 in das Rohr 4 gefallen ist.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. In Tabelle 3 zeigt das Zeichen "x" die Bildung von Rissen an.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, werden in sämtlichen erfindungsgemäßen Proben keine Risse beobachtet. Der thermische Expansionskoeffizient des aus dem Halteelement 2 gebildeten Sinterkörpers ist demjenigen der Zuführungsdrähte 3a und 3b aus Wolfram, die in das Halteelement 3 eingebettet sind, sehr ähnlich, und das Heizelement 1 und das Halteelement 2 bestehen jeweils aus dem gleichen Material. Dies führt dazu, daß die thermische Belastung, die durch den Unterschied in der thermischen Expansion zwischen dem Halteelement 2 und den Zuführungsdrähten 3a und 3b und zwischen dem Heizelement 1 und dem Halteelement 2 verursacht wird, bemerkenswert gering ist und demzufolge die thermische Schockbeständigkeit ausgezeichnet ist.

Weiterhin ist, wie in Tabelle 4 gezeigt, die Verbindungsfestigkeit der erfindungsgemäßen Probe bei weitem höher als diejenige der Vergleichsprobe. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Verbindungsfestigkeit des Halteelements 2 gegenüber dem das Halteelement 2 bedeckenden Metallrohr nach der Erfindung merklich erhöht ist. Dies rührt daher, daß MoSi_2 , das leicht an Ni geknüpft wird, in dem Halteelement 2 unter Verbesserung der Kohäsionseigenschaft der Nickelbeschichtung gegenüber dem Halteelement 2 dispergiert wird.

(3) Es wurden verschiedene Brennbedingungen und Eigenschaften eines Sinterkörpers aus 82 Vol.-% Si_3N_4 + 18 Vol.-% MoSi_2 + 7 Gew.-% Y_2O_3 + 3 Gew.-% Al_2O_3 (aus dem sich das Halteelement und das Heizelement der vorstehend beschriebenen Ausführungsform zusammensetzen) und diejenigen eines Sinterkörpers aus 55 Vol.-% Si_3N_4 + 45 Vol.-% Al_2O_3 (aus dem sich das Halteelement des vorstehend beschriebenen Vergleichsbeispiels zusammensetzt) untersucht. Die Testergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Wie der Tabelle 5 entnommen werden kann, wird die Festigkeit des Sinterkörpers aus 55 Vol.-% Si_3N_4 + 45 Vol.-% Al_2O_3 bei einer Brenntemperatur über 1600°C rasch vermindert. Es wurde klar, daß diese Abnahme in

der Festigkeit daher rührt, daß die Umsetzung gemäß $3 \text{ Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{ Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6 + \text{SiO}_2$ stattfindet und demzufolge SiO_2 als Überschußkomponente auf der intergranularen Schicht abgeschieden wird. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Brenntemperatur nicht mehr als 1600°C betragen sollte, wenn man eine für das Halteelement ausreichende Festigkeit erhalten möchte.

Im Gegensatz hierzu läßt sich der Sinterkörper $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—MoSi}_2$ weitaus schwieriger sintern als $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ und es sind nicht weniger als 1640°C , vorzugsweise nicht weniger als 1680°C , Brenntemperatur erforderlich, um ihn selbst mit Hilfe des Heißpreßverfahrens zu sintern. 5

Wie aus den vorstehenden Sachverhalten hervorgeht, ist es sehr schwierig, das Halteelement aus $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ und das Heizelement aus $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—MoSi}_2$ eines herkömmlichen keramischen Heizelements derart integrierend zu sintern, daß beide Elemente ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen. 10

Bei der keramischen Heizvorrichtung, deren Halteelement und Heizelement aus $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—MoSi}_2$ -Sinterkörpern gleicher Zusammensetzung bestehen, können das Halteelement und das Heizelement, die jeweils ausgezeichnete Eigenschaften bis zu ihrem äußersten Grenzwert aufweisen, durch integrierendes Sintern erhalten werden.

Ausführungsform 3

15

Bei dieser Ausführungsform wird der Sinterkörper auf das Halteelement eines anderen Typs einer Glühkerze, wie in Fig. 5 gezeigt, aufgebracht.

Ein Heizelement 1 aus einem Widerstandsdraht, wie einem feinen Wolframdraht, ist in ein Endteil eines Halteelements 2 eingebettet, und Zuführungsdrähte 3a und 3b aus Wolfram, deren Endteile mit dem Heizelement 1 verknüpft sind, sind in das Halteelement 2 eingebettet. 20

Das Halteelement 2 ist ein Sinterkörper, der durch Brennen einer Pulvermischung von 80 Vol.-% Si_3N_4 -Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $0,6 \mu\text{m}$, und 20 Vol.-% MoSi_2 -Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $0,9 \mu\text{m}$ mit Additiven, bestehend aus Y_2O_3 und Al_2O_3 in einer Menge von 7 bzw. 3 Gew.-% der Gesamtmenge an Si_3N_4 und MoSi_2 , gebildet wird. 25

Die andere Struktur dieser Ausführungsform ist derjenigen der in Fig. 3 gezeigten Glühkerze gleich, und demzufolge unterbleiben deren Erläuterungen.

Die thermische Schockbeständigkeit und die Verbindungsfestigkeit der Glühkerze dieser Ausführungsform wurden unter gleichen Bedingungen wie diejenigen von Ausführungsform 2 untersucht.

Eine andere Glühkerze mit der gleichen Struktur wie die Glühkerze der Ausführungsform 3 mit der Ausnahme, daß das Halteelement aus einem Sinterkörper aus lediglich Si_3N_4 besteht, wurde zu Vergleichszwecken analog untersucht. 30

Das Testergebnis hinsichtlich der thermischen Schockbeständigkeit ist in Tabelle 6 und dasjenige hinsichtlich der Verbindungsfestigkeit in Tabelle 7 angegeben. Wie aus diesen Testergebnissen hervorgeht, ist die Glühkerze, deren Halteelement aus dem vorliegenden Sinterkörper besteht, sowohl hinsichtlich der thermischen Schockbeständigkeit als auch hinsichtlich der Verbindungsfestigkeit ausgezeichnet. 35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Nr.	Teilchendurchmesser von Si_3N_4 (μm)	Teilchendurchmesser von $MoSi_2$ (μm)	Sinterhilfsmittel und Gehalt (Gew.%)	Spezifischer Widerstand (Ohm.cm)	Bewertung
1	1	4	$Y_2O_3 = 4$	$7,8 \times 10^2$	0
2	1	4	"	$1,2 \times 10^9$	0
3	1	4	"	$2,3 \times 10^3$	0
4	1	4	"	$7,0 \times 10^9$	0
5	1	0,9	"	$3,6 \times 10^2$	0
6	1	0,9	"	$7,8 \times 10^8$	0
7	1	0,9	"	$5,9 \times 10^2$	0
8	1	0,9	"	$1,2 \times 10^9$	0
9	0,6	4	"	$2,2 \times 10^3$	0
10	0,6	4	"	$> 10^{10}$	0
11	0,6	4	"	$5,5 \times 10^3$	0
12	0,6	4	"	$> 10^{10}$	0
13	0,6	0,9	"	$2,2 \times 10^3$	0
14	0,6	0,9	"	$> 10^{10}$	0
15	0,6	0,9	"	$1,7 \times 10^{-1}$	0
16	0,6	0,9	"	$5,2 \times 10^1$	0
17	0,6	0,9	"	$4,3 \times 10^3$	0
18	0,6	0,9	"	$> 10^{10}$	0
19	0,6	0,9	"	$> 10^{10}$	0
20	0,6	0,9	$MgAl_2O_4 = 1$	$5,8 \times 10^4$	0
21	0,6	0,9	"	$> 10^{10}$	0
22	0,6	0,9	"	$> 10^{10}$	0
23	0,6	0,9	"	$> 10^{10}$	0
24	0,6	0,9	"	$2,0 \times 10^{-1}$	0

Tabelle 2

Nr.	Si_3N_4 -Gehalt (Vol-%)	MoSi_2 -Gehalt (Vol-%)	Spezifischer Widerstand (Ohm.cm)
25	100	0	$> 10^{10}$
26	95	5	$> 10^{10}$
27	90	10	$> 10^{10}$
28	85	15	$> 10^{10}$
29	80	20	$> 10^{10}$
30	75	25	6×10^6
31	70	30	2×10^3

Tabelle 3

Wechseltemperatur (°C)	400	450	500	550	600	650	700
Vergleichsprobe	0	x	x	x	x	x	x
erfindungsge- mäßige Probe	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 4

Verbindungs- festigkeit (kg)	600	1,000	1,400
Vergleichs- probe	\longleftrightarrow		
erfindungs- gemäße Probe	\longleftrightarrow		

Tabelle 5

Zusammensetzung (Vol-%)	Heizelement		Halteelement		Vergleichsprobe (Halteelement)	
	82 Si ₃ N ₄ - 18 MoSi ₂ - Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃		Si ₃ N ₄ - MoSi ₂ - Si ₃ N ₄ - MoSi ₂		55 Si ₃ N ₄ - 45 Al ₂ O ₃	
Material	Si ₃ N ₄	MoSi ₂	Si ₃ N ₄	MoSi ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃
durchschn. Teil- chendurchmesser (μ m)	13	0,9	0,6	0,9	0,9	1,1
Brenntemp. (°C)	BF (N/mm ²)	TEK ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	BF (N/mm ²)	TEK ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	BF (N/mm ²)	TEK ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)
1560	521	4,12	592	4,17	952	4,87
1600	735	4,17	671	4,16	857	4,52
1640	826	4,15	822	4,18	702	4,02
1680	921	4,13	933	4,13	595	3,47
1720	955	4,18	1055	4,15	532	3,21
1760	932	4,14	1042	4,14	553	3,23

BF = Biegezugsfestigkeit; TEK = thermischer Expansionskoeffizient

Tabelle 6

Wechseltemperatur (°C)	400	450	500	550	600	650	700
Vergleichsprobe	0	0	0	0	x	x	x
erfindungsgem. Probe	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 7

Verbindungs- festigkeit (kg)	600 	1.000 	1.400
Vergleichs- probe	↔		
erfindungs- gemäße Probe	↔		

Patentansprüche

1. Keramische Glühkerze, umfassend ein Heizelement aus einem Widerstandsheizdraht und ein elektrisch isolierendes Halteelement zur Stützung des Heizelementes, wobei das Halteelement aus zumindest 75 bis 95 Vol.-% eines Basismaterials, 25 bis 5 Vol.-% eines Additivs und einem Sinterhilfsmittel, bestehend aus Yttriumoxid sowie einer der Komponenten: Aluminiumoxid in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Basismaterials und des Additivs und Spinell in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Basismaterials und des Additivs besteht, wobei das Basismaterial zumindest ein Material umfaßt, ausgewählt unter Siliciumnitrid, Aluminiumnitrid und β -Sialon, wobei das Additiv zumindest ein Material umfaßt, ausgewählt unter einem Silicid, Carbid, Nitrid oder Borid eines Metalls, wobei das Additiv einen thermischen Expansionskoeffizienten besitzt, der größer ist als derjenige des Basismaterials, wobei das Basismaterial einen Teilchendurchmesser besitzt, der nicht größer ist als derjenige des Additivs, und wobei das Halteelement eine Struktur aufweist, derart, daß die Teilchen des Additivs aneinanderhängen und umgeben sind von Teilchen des Basismaterials, derart, daß sie von benachbarten aneinanderhängenden Additivteilchen getrennt sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Material und/oder der Gehalt des Additivs derart eingestellt sind, daß der thermische Expansionskoeffizient des Halteelements demjenigen des Heizelements angepaßt ist.
2. Keramische Glühkerze gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Widerstandsheizdraht in ein Endstück des Halteelementes, das wie ein Stab ausgebildet ist, eingebettet ist; Zuleitungsdrähte vorgesehen sind, die in das Halteelement eingebettet sind, wobei das Endstück eines jeden der Zuleitungsdrähte mit dem Widerstandsheizdraht verbunden ist.
3. Keramische Glühkerze, umfassend ein Heizelement aus einer elektrisch leitenden Keramik und ein elektrisch isolierendes Halteelement zur Stützung des Heizelementes, wobei das Halteelement aus zumindest 75 bis 95 Vol.-% eines Basismaterials, 25 bis 5 Vol.-% eines Additivs und einem Sinterhilfsmittel, bestehend aus Yttriumoxid sowie einer der Komponenten: Aluminiumoxid in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Basismaterials und des Additivs und Spinell in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Basismaterials und des Additivs besteht, wobei das Basismaterial zumindest ein Material umfaßt, ausgewählt unter Siliciumnitrid, Aluminiumnitrid und β -Sialon, wobei das Additiv zumindest ein Material umfaßt, ausgewählt unter einem Silicid, Carbid, Nitrid oder Borid eines Metalls,

wobei das Additiv einen thermischen Expansionskoeffizienten besitzt, der größer ist als derjenige des Basismaterials, wobei das Basismaterial einen Teilchendurchmesser besitzt, der nicht größer ist als derjenige des Additivs, und wobei das Halteelement eine Struktur aufweist, derart, daß die Teilchen des Additivs aneinanderhängen und umgeben sind von Teilchen des Basismaterials, derart, daß sie von benachbarten aneinanderhängenden Additivteilchen getrennt sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizelement die gleiche Zusammensetzung wie das Halteelement besitzt und somit sein thermischer Expansionskoeffizient demjenigen des Halteelements angepaßt ist.

4. Keramische Glühkerze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitende Keramik ausgebildet ist auf einem Endstück des Halteelements, das wie ein Stab geformt ist, durch integrierendes Sintern; Zuleitungsdrähte vorgesehen sind, die in das Halteelement eingebettet sind, wobei ein Endstück eines jeden der Zuleitungsdrähte mit der elektrisch leitenden Keramik verbunden ist.

5. Keramische Glühkerze gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv zumindest ein Material, ausgewählt unter Molybdänsilicid, Titancarbid, Titannitrid und Zirkoniumborid ist.

6. Keramische Glühkerze gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Halteelement einen spezifischen Widerstand von nicht weniger als $10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ besitzt.

7. Keramische Glühkerze gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Halteelement Siliciumnitrid als Basismaterial und Molybdänsilicid als Additiv enthält.

8. Keramische Glühkerze gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gehäuse vorgesehen ist, um das Halteelement unterzubringen und zu stützen.

9. Keramische Glühkerze gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Halteelement auf das Gehäuse über eine Nickelbeschichtung, die auf der Oberfläche des Halteelements ausgebildet ist, aufgelötet ist.

10. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Glühkerze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material und/oder der Gehalt des Additivs derart eingestellt werden, daß der thermische Expansionskoeffizient des Halteelements demjenigen des Heizelements angepaßt ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Glühkerze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß für das Heizelement die gleiche Zusammensetzung wie für das Halteelement gewählt wird und somit der thermische Expansionskoeffizient demjenigen des Halteelements angepaßt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1

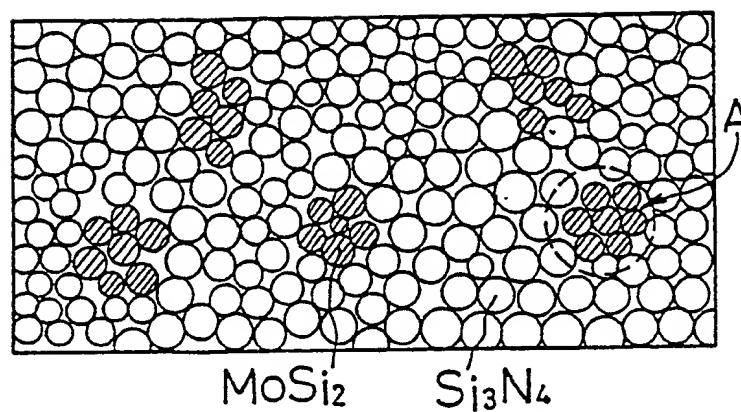


FIG. 2

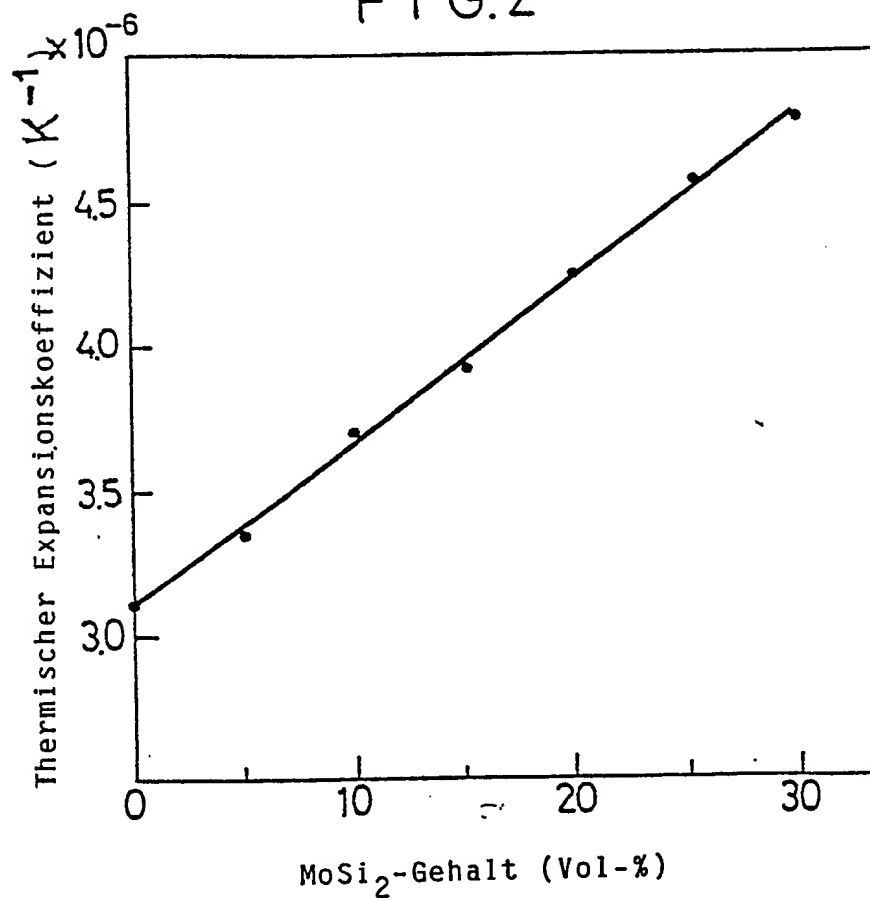


FIG. 3

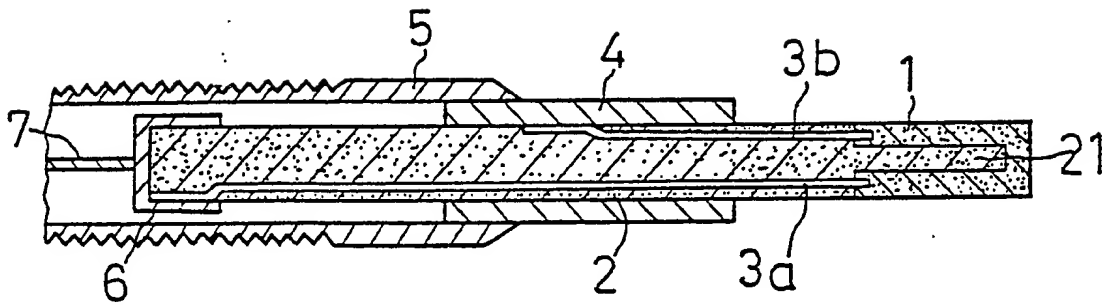


FIG. 4

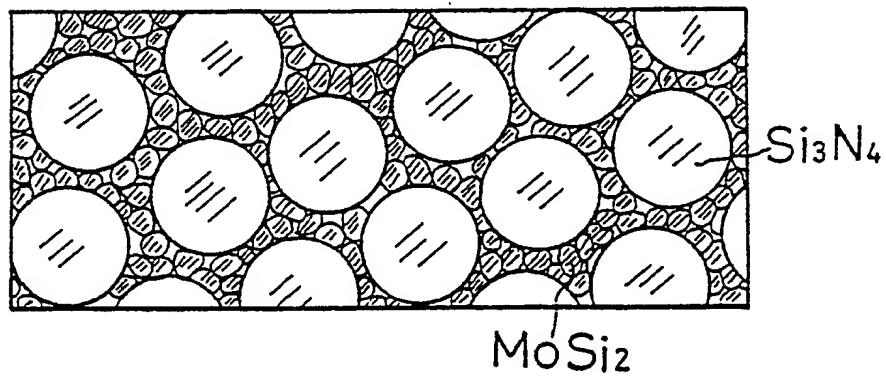


FIG. 5

